

MANUFACTURE OF HETEROCYCLIC AROMATIC OLIGOCARBONATE HAVING DIPHENOL CARBONATE TERMINAL GROUP AND MANUFACTURE OF THERMOPLASTIC HIGH MOLECULAR HETEROCYCLIC AROMATIC COPOLYCARBONATE

Patent number: JP56110723
Publication date: 1981-09-02
Inventor: HAARARUTO MEDEMU; MANFURETSUDO SHIYURETSUKENBERU; RORUFU DAIN; BEANAA NUUBERUTONE; HANSU RUUDORUFU
Applicant: BAYER AG
Classification:
- **international:** C08G64/02; C08G64/16; C08G64/30; C08L69/00; C08G64/00; C08L69/00; (IPC1-7): C07D493/04; C08G63/62; C08L69/00
- **europen:** C08G64/02B; C08G64/16B; C08G64/30D; C08L69/00
Application number: JP19810008065 19810123
Priority number(s): DE19803002762 19800126

Also published as:

EP0033089 (A2)
 EP0033089 (A3)
 DE3002762 (A1)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP56110723

Abstract of corresponding document: **EP0033089**

Heterocyclic-aromatic oligocarbonates, their preparation, their use in the manufacture of high-molecular-weight heterocyclic-aromatic copolycarbonates, high-molecular-weight thermoplastic, heterocyclic-aromatic copolycarbonates, and blends of these copolycarbonates with other thermoplastics.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁 (JP)
 ⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開

昭56-110723

⑤Int. Cl.³
 C 08 G 63/62
 C 07 D 493/04
 C 08 L 69/00

識別記号
 101

府内整理番号
 6505-4J
 7306-4C
 7823-4J

⑬公開 昭和56年(1981)9月2日
 発明の数 7
 審査請求 未請求
 (全 16 頁)

④ジフェノールカーボネート末端基を有する複素環式-芳香族オリゴカーボネートの製造方法、並びにそれからの熱可塑性高分子量複素環式-芳香族コポリカーボネートの製造方法

②特 願 昭56-8065
 ②出 願 昭56(1981)1月23日
 優先権主張 ③1980年1月26日 ③西ドイツ (DE) ③P 3002762.4
 ②發明者 ハーラルト・メデム
 ドイツ連邦共和国デ-4150クレーフエルト・ブツシュシュトラーセ167
 ②發明者 マンフレッド・シユレツケンベ

ルク
 ドイツ連邦共和国デ-4150クレーフエルト・デルペルホーフシユトラーセ15

⑦發明者 ロルフ・ダイン
 ドイツ連邦共和国デ-4150クレーフエルト・デスバーテイネスシユトラーセ30
 ⑦出願人 バイエル・アクチエンゲゼルシヤフト
 ドイツ連邦共和国レーフエルクーゼン(番地なし)
 ⑦代理人 弁理士 小田島平吉
 最終頁に続く

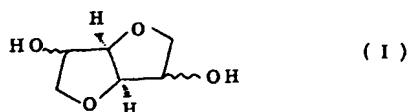
明細書

1 [発明の名称]

ジフェノールカーボネート末端基を有する複素環式-芳香族オリゴカーボネートの製造方法、並びにそれからの熱可塑性高分子量複素環式-芳香族コポリカーボネートの製造方法

2 [特許請求の範囲]

1. 式 (I)

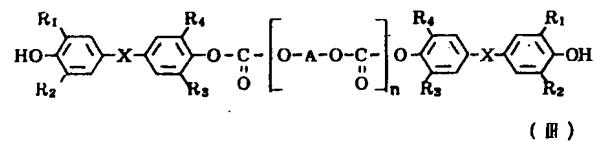


の複素環式ジオール、炭酸ビスアリールエステル及びジフェノールを、適宜触媒も使用して、100~280°Cの間の温度においてそして200~0.1mmHgの間の減圧下で、一緒に反応させ、ここで1モルの複素環式-芳香族オリゴカーボネートの製造用にnモルのジオールI、mモルのジ

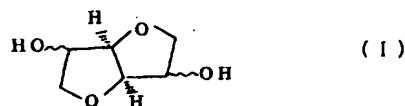
エノール及びpモルの炭酸ビスアリールエステルを使用し、nは1~80の数であり、mは2~5であり、そしてpは少なくともn+1であるが多くとも(n+m)-1であることを特徴とする、ジフェノールカーボネート末端基を有する複素環式-芳香族オリゴカーボネートの製造方法。

2. 特許請求の範囲第1項記載の方法に従つて得られた、ジフェノールカーボネート末端基を有する複素環式-芳香族オリゴカーボネート。

3. 特許請求の範囲第1項記載の方法に従つて得られた、埋想式 (II)

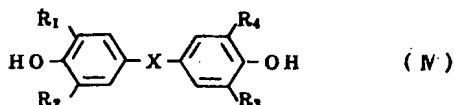


[式中、Aは式 (I)]



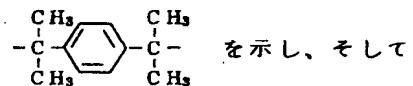
の複素環式ジオールの2価の基であり、nは

1~80の数であり、そして末端基は式(N)



のジフェノールの残基であり、

ここでXはC₁~C₆-アルキレン、C₂~C₆-アルキリデン、C₆~C₁₀-シクロアルキレン、C₆~C₁₀-シクロアルキリデン、-CH-アリール、例えば-CH-C₆H₅、-C(アリール)₂、例如-C(C₆H₅)₂、-C-、-S-、-SO-、-SO₂-、-O-、直接結合又は



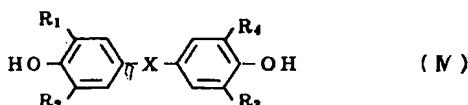
R₁~R₄は独立してH、CH₃、C₂H₅、O-CH₃、Cl又はBrを示す]

のジフェノールカーボネート末端基を有する複素環式-芳香族オリゴカーボネート。

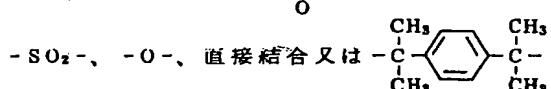
ボネート中の複素環式ポリカーボネートの希望する含有量により決定されることを特徴とする、高分子量の複素環式-芳香族コポリカーボネートの製造方法。

6. 特許請求の範囲第5項に記載の方法により製造されたコポリカーボネート。

7. 他のジフェノールが、式(N)

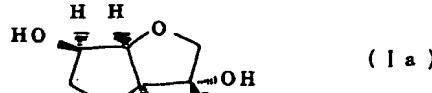


[式中、XはC₁~C₆-アルキレン、C₂~C₆-アルキリデン、C₆~C₁₀-シクロアルキレン、C₆~C₁₀-シクロアルキリデン、-CH-アリール、例えば-CH-C₆H₅、-C(アリール)₂、例如-C(C₆H₅)₂、-C-、-S-、-SO-、-SO₂-、-O-、直接結合又は



であり、そして

4. Aが式(Ia)



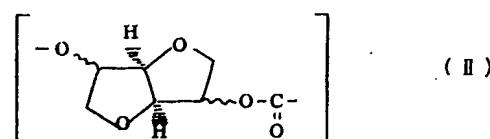
を示し、そしてnが2~40の間である、特許請求の範囲第3項記載のジフェノールカーボネート末端基を有する複素環式-芳香族オリゴカーボネート。

5. 特許請求の範囲第2項又は第3項又は第4項に記載のジフェノールカーボネート末端基を有する複素環式-芳香族オリゴカーボネートを、ホスゲン又はCOBr₂及び適宜他のジフェノールと、公知の相境界方法により、不活性有機溶媒及びアルカリ性水溶液からなる液体混合物中で、0℃~80℃の間の温度において、9~14の間のpH値において、重縮合反応させ、ここで複素環式-芳香族オリゴカーボネート対他のジフェノールの重量比は高分子量の複素環式-芳香族コポリカーボネート中の複素環式ポリカーボネートの希望する含有量により決定されることを特徴とする、高分子量の複素環式-芳香族コポリカーボネートの製造方法。

R₁~R₄は独立してH、CH₃、C₂H₅、O-CH₃、Cl又はBrを示す]

の化合物である、特許請求の範囲第5項記載の方法。

6. 特許請求の範囲第5項又は第7項に従つて得られた、ポリカーボネート分子中のカーボネート構造単位の総モル量を基にして0.1~9.5モル%の、式(II)

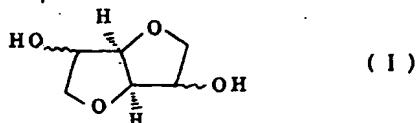


のヘキサヒドロ-(3,2-b)-フラン-3,6-ジオールのカーボネート構造単位を含有している、高分子量の熱可塑性複素環式-芳香族コポリカーボネート。

7. 特許請求の範囲第8項記載のコポリカーボネートと他の熱可塑物からなる組成物。

3 [発明の詳細な説明]

本発明は、構造式(I)



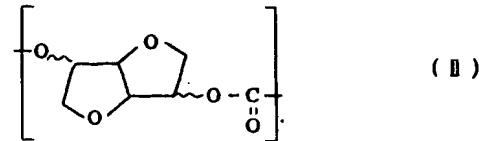
を有する複素環式ジオール及び芳香族ジフェノールをジフェニルカーボネートと一反応段階で反応させて複素環式-芳香族オリゴカーボネートを生成し、フェノールを分離することを特徴とする、ジフェノールカーボネート末端基を有する複素環式-芳香族オリゴカーボネートの製造方法に関するものである。

本発明はさらに、ジフェノールカーボネート末端基を有する複素環式-芳香族オリゴカーボネート、及び熱可塑性の高分子量の複素環式-芳香族コポリカーボネートを製造するためのその使用にも関する。

特許出願 P 2 8 2 7 3 2 5 8 (LeA 1 8,819) に従うと、ジフェノールカーボネート末端基を有する脂肪族-芳香族オリゴカーボネートはエステル交換方法により、脂肪族ジオール、炭酸ビスアリールエステル（例えばジフェニルカーボネート）及びジフェノールを共反応させることにより得られる。この方法では、共縮合反応の生成物は脂肪族及び芳香族のOH末端基を有するポリカーボネートの不規則的混合物ではないが、脂肪族ジオールの選択的縮合が最初に生じる。ジフェノールは反応の終了時にのみ関与し、そしてオリゴカーボネートの鎖端と結合して、芳香族OH末端基を形成する。第二級OH基だけを有する式(I)の複素環式ジオールが同じ方法でジフェノール及びジフェニルカーボネートと対応する方法で反応するといふことは決して予測できなかつた。

本発明は、式(I)の複素環式ジオール、炭酸ビ

特開昭50-110163(1)
本発明はまた、ポリカーボネート分子中のカーボネート構造単位の総モル量を基にして0.1～9.5モル%の、好適には5～9.5モル%の、そして特に5.0～9.0モル%の、式(II)

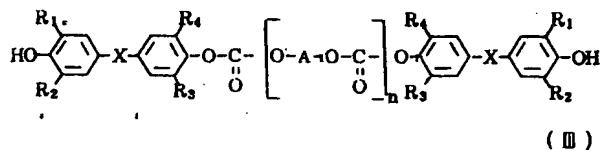


のヘキサヒドロブロ- (3,2-b)-フラン-3,6-ジオールから得られたカーボネート構造単位を含有している高分子量の熱可塑性コポリカーボネートにも関するものである。

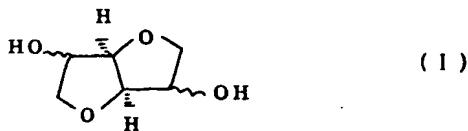
ヒドロキシル末端基を有するオリゴカーボネートの製造は原則的には公知である。ドイツ公告明細書1,915,908に従うと、ヒドロキシル末端基を有する脂肪族オリゴカーボネートはエステル交換により、脂肪族ジオールをジフェニルカーボネートと反応させることにより製造できる。ドイ

スアリールエステル（例えばジフェニルカーボネート）及びジフェノール（例えばビスフェノールA）を、適宜触媒を用いて、100～280°Cの間の温度及び200～0.1mmHgの間の減圧下において、共反応させることを特徴とする、ジフェノールカーボネート末端基を有する複素環式-芳香族オリゴカーボネートの製造方法に関する。該方法は、1モルの複素環式-芳香族オリゴカーボネートの製造用にnモルのジオール1、mモルのジフェノール及びpモルの炭酸ビスアリールエステルを使用することにより特徴づけられており、そしてnは1～8.0の、好適には2～4.0の、数であり、mは2～5の間の数であり、pは少なくともn+1であるが多くとも(n+m)-1である。

生成したオリゴカーボネートは例えば下記の理想式(III)



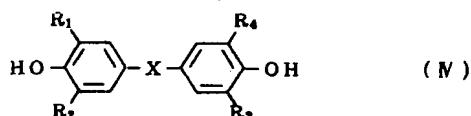
〔式中、A.は式(1)〕



の複素環式ジオールの2価の基であり。

は 1 ~ 80 の、好適には 2 ~ 40 の、数を
示し、

ここで末端基は式 (N)



のジフェノールから誘導され、

Xは $C_1 \sim C_6$ - アルキレン、 $C_2 \sim C_6$ - アルキリデン、 $C_6 \sim C_{10}$ - シクロアルキレン、 $C_6 \sim C_{10}$ - シクロアルキリデン、 $-CH-$ アリール、例

触媒は、使用する反応混合物の総重量に関して
0.0001~1重量%の、好適には0.001~
0.1重量%の、間の量で使用される。

本発明に従う方法は、複素環式ジオール及び芳香族ジフェノールと炭酸ビスアリールエステルとの重縮合を100～280℃の、好適には120～250℃の間の温度においてそして200mmHg～0.1mmHgの間の減圧下で、反応中に遊離したフェノールの約99.9%が蒸留されるまで行なうことにより特徴づけられている。複素環式-芳香族オリゴカーボネートの製造用の上記のエステル交換方法の反応時間は、反応温度、圧力並びに触媒の性質及び量に依存しており、1～50時間の間である。エステル交換は好適には溶媒の不存在下で行なわれる。

フェノール OH 末端基の含有量は $TiCl_4$ 万法により測定でき、それは例えば Makr. Chem.

えば $-C_1H-C_6H_5$ 、 $-C_1(C_6H_5)_2$ 、 例えは
 $-C_1(C_6H_5)_2$ 、 $-C_1(O)-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、
 $-O-$ 、 直接結合又は $-C(CH_3)-C(CH_3)-$ を示

し、そして

$R_1 \sim R_4$ は独立して H、CH₃、C₂H₅、O-CH₃、C₁ 又は Br を示す】

を有する。

本発明に従う複素塩式-芳香族オリゴカーボネートの製造用の適当な触媒は、a)塩基、例えばアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、亜りん酸塩、アルコレート、フェノレートもしくはカルボキシレート、又は第三級アミン、或はb)遷移金属化合物、例えばテトラアルキルチタネート、ジアルキル錫化合物、 Pb 、 Co 、 Ni もしくは Fe のカルボキシレート又は Sb もしくは As の酸化物である。

88、221頁以下(1965)中に記されている。複素環式-芳香族オリゴカーボネートの鎖端用に用いられるジフェノールの程度はそれにより決定できる。ピリジン中の無水酢酸を用いるアルキル化及び生成した酢酸及び過剰の無水物のNaOHを用いる逆滴定によるOH数の測定は、脂肪族及びフェノール系の両方のヒドロキシル基の量を与える。下記の実施例中に示されている分子量 M_n (数平均)は、OH数の測定により決定されたものである。

本発明に従う方法用に適している炭酸ビスアリールエステルは特に、式(V)



〔式中、Arは炭素数が6～18の置換された又は未置換のアリール基である〕
のものである。

これらの化合物の例は、ジフェニルカーボネート、アルキル置換されたジフェニルカーボネート、例えばジトリルカーボネート、ハロゲン置換されたジフェニルカーボネート、例えばジクロロフェニルカーボネート、ニトロ置換されたジフェニルカーボネート及びジナフチルカーボネートである。

本発明に従う、ジフェノールカーボネート末端基を有するオリゴカーボネート(Ⅲ)の製造用に適する式(I)の複素環式ジオールは、(3aR)-(3aR, 6aC)-ヘキサヒドロ-フロ-(3,2-b)-フラン-3c, 6t-ジオール、すなわち1,4; 3,6-ジアンヒドロ-D-グルシトール、Ia、(3aR)-(3aR, 6aC)-ヘキサヒドロ-フロ-(3,2-b)-フラン-3t, 6t-ジオール、すなわち1,4; 3,6-ジアンヒドロ-D-マンニトール、Ib、(3aS)-(3aR, 6aC)-ヘキサヒドロ-フロ-(3,2-b)-フラン-3c, 6c

単な方法で、普通は酸を用いる処理により、得られる。数種のそれらの製造方法は、“バイルスティンス・ハンドブック・デル・オルガ・ヘミイ(*Beilsteins Handbuch der org. Chemie*)”、3及び4補、19/2巻、989頁以下に記されている。

オリゴカーボネート(Ⅲ)の製造用に必要な芳香族ジフェノールは、式(N)

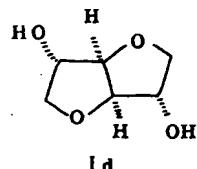
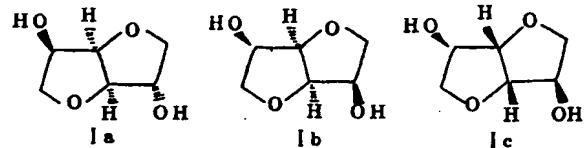
$$\text{R}_1 \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3\text{---} \text{X} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3\text{---} \text{O} \text{---} \text{R}_4$$

(N)

[式中、XはC₁~C₆-アルキレン、C₂~C₆-アルキリデン、C₆~C₁₀-シクロアルキレン、C₆~C₁₀-シクロアルキリデン、-CH-アリール、例えば-CH-C₆H₅、-C(アリール)₂、例えば-C(C₆H₅)₂、-C-、-S-、-SO-、-SO₂-、-O-、直接結合又は

$$\text{CH}_3 \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH}_3$$

-ジオール、すなわち1,4; 3,6-ジヒドロ-D-イジトール、Ic、及び(3aR)-(3aR, 6aC)-ヘキサヒドロ-フロ-(3,2-b)-フラン-3c, 6c-ジオール、すなわち1,4; 3,6-ジアンヒドロ-L-イジトール、Idである。



式Iaのジオールが本発明の方法では特に好適である。

本発明に従つて使用できるジオールは文献から公知であり、そして対応するヘキシトールから簡

を示し、そして

R₁~R₄は独立してH、CH₃、C₂H₅、O-CH₃、C₁又はBrを示す]

を有する。

本発明に従う適当なジフェノールの例は、ヒドロキノン、レゾルシノール、ジヒドロキシ-ジフェニル、ビス-(ヒドロキシフェニル)-アルカン、ビス-(ヒドロキシフェニル)-シクロアルカン、ビス-(ヒドロキシフェニル)-スルフィド、ビス-(ヒドロキシフェニル)-エーテル、ビス-(ヒドロキシフェニル)-ケトン、ビス-(ヒドロキシフェニル)-スルホキシド、ビス-(ヒドロキシフェニル)-スルホン及びα,α'-ビス-(ヒドロキシフェニル)-ジイソプロピルベンゼン並びにそれらの核アルキル化された及び核ハロゲン化された誘導体である。これらの及び他の適当なジフェノールは、例えば米国特許明細書

3,028,365、2,999,835、3,148,172、
3,275,601、2,991,273、3,271,367、
3,062,781、2,970,131及び2,999,846
；ドイツ公開明細書1,570,703、2,063,050、
2,063,052、2,211,956及び2,211,957、
フランス特許明細書1,561,518並びに論文
“H. シュネル (Schnell)、ポリカーボネット
の化学及び物理、インターナイエンス・パブリック
シヤース、ニューヨーク、1964”中に記され
ており、これらの全てを参考として記す。

好適なジフェノールは、例えば2,2-ビス-
(4-ヒドロキシフェニル)-ブロパン(ビスフ
エノールA)、2,2-ビス-(3,5-ジメチル-
4-ヒドロキシフェニル)-ブロパン、2,2-ビ
ス-(3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)
-ブロパン、2,2-ビス-(3,5-ジブロモ-4-
ヒドロキシフェニル)-ブロパン、ビス-(4

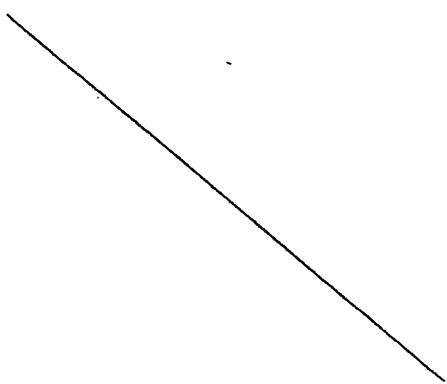
ルフィドである。

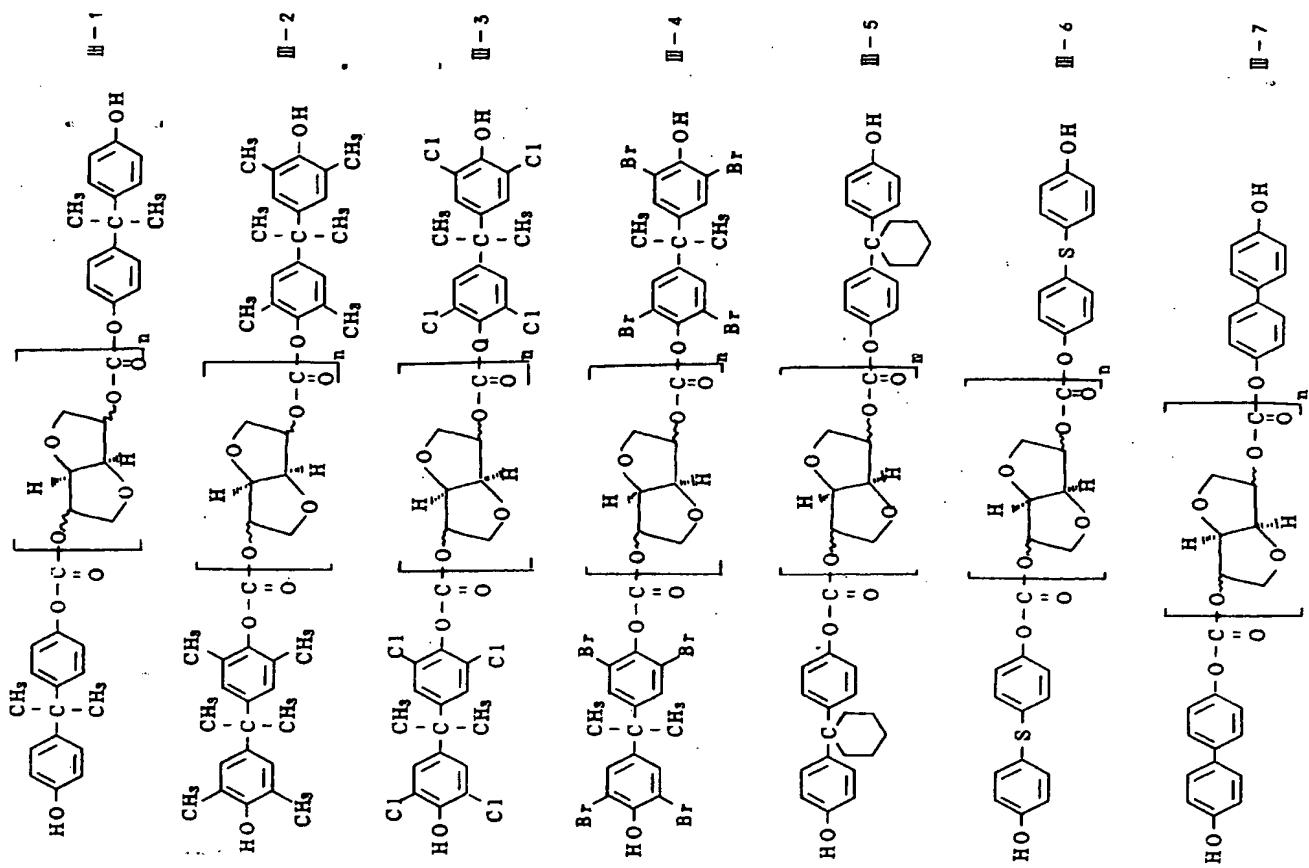
これらのジフェノールのいずれの混合物も使用
できる。式(Ⅲ)において、nは1~80の、好適
には2~40の、整数を示す。

本発明に従うジフェノールカーボネット末端基
を有する複素環式-芳香族オリゴカーボネットの
例は従つて理想式Ⅲ-1~Ⅲ-7のものである。

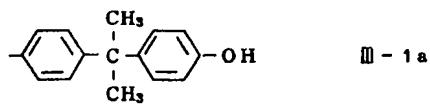
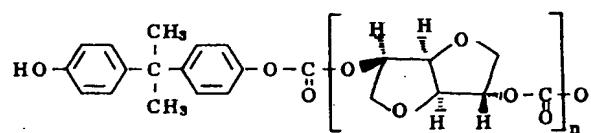
-ヒドロキシフェニル)-メタン、2,4-ビス-
(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルブタン、
1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-シクロ
ヘキサン、 α, α' -ビス-(4-ヒドロキシフェ
ニル)-p-ジイソプロピルベンゼン、ビス-
(4-ヒドロキシフェニル)-スルフィド、ビス-
(4-ヒドロキシフェニル)-スルホン及び4,
4'-ジヒドロキシジフェニルである。

特に好適なジフェノールは、例えば2,2-ビス-
(4-ヒドロキシフェニル)-ブロパン(ビス
フエノールA)、2,2-ビス-(3,5-ジメチル-
4-ヒドロキシフェニル)-ブロパン、2,2-
ビス-(3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)-
ブロパン、2,2-ビス-(3,5-ジブロモ-4-
ヒドロキシフェニル)-ブロパン、1,1-
ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキ
サン及びビス-(4-ヒドロキシフェニル)-ス





理想式 III - 1 a



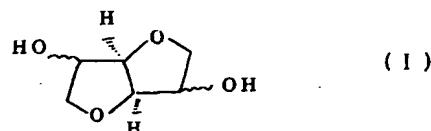
〔式中、nは2~40の数を示す〕

の複素環式芳香族オリゴカーボネートが特に好ましい。

本発明に従うジフェノールカーボネート末端基を有する複素環式-芳香族オリゴカーボネートを、ポリウレタン又はポリエスチル中に、ジイソシアネート又は脂肪族及び/又は芳香族ジカルボン酸誘導体との反応により、加えることができる。本発明に従うオリゴカーボネートは、公知の二相境界方法によるコポリカーボネートの製造における

出発用ビスフェノールとして特に適している。ジフェノールカーボネートブロック及びヘキサヒドロ-フロー-(3,2-b)-フラン-ジオールカーボネートブロックを有する高分子量の複素環式-芳香族コポリカーボネートがこのようにして得られる。

ジフェノールから得られるポリカーボネートは古くから知られている。それらは多くの価値ある性質を有しており、そのためそれらは工業技術にとって欠くべからざる物質である。構造式(1)



を有しそしてヘキシトールの脱水により簡単な方法で得られるヘキサヒドロ-フロー-(3,2-b)-フラン-3,6-ジオールを熱可塑性ポリカーボネート中へ加えることは、経済的観点からすると

非常に重要である。化学産業は、限られた天然資源からの原料物質の代りに希望により増量できる植物源の天然資源からの原料物質を使用することに興味をもつてゐる。従つて、例えば石油及びそれから得られるジフェノールをでんぶん及びそれから得られる少糖類、ヘキシトールなどで置換することは経済的に有利である。例えば、ジフェノールより多量のソルビトールが入手可能である。

英國特許明細書 1,079,686 から、構造式(I)を有する複素環式ジオールから高分子量のポリエステル及びポリカーボネートを製造できることが知られている。しかしながら、これらの生成物、特にポリカーボネート、の工業的用途はまだ見出されていない。その理由はその不満足な性質である。従つて、1,4-ジアンヒドロ-D-グルシトールは実際に英國特許明細書 1,079,686 の実施例 5 に従つて得られるが、このポリカーボ

そして不均質な生成物が生成する。

従つて、触解エステル交換方法は、天然産出物質を基にした(I)の複素環式ジオールを高分子量の熱可塑性コポリカーボネート中に加えるためには適さない。

芳香族ポリカーボネートの好適な製造方法は、相境界方法である〔例えば H. シュニネル (Schnell)、ポリカーボネートの化学及び物理、インターライエンス・パブリッシャーズ、1964、33 頁以下、9~14 頁参照〕。この方法では、アルカリ性水溶液中で 1 種もしくはそれより多いビスフェノールを強く攪拌しながら不活性溶媒例えば塩素化炭化水素と充分混合し、そしてホスゲンをすることにより高分子量ポリカーボネートに転化する。しかしながら、式(I)の複素環式ジオールも使用するなら、高分子量のポリカーボネートは得られない。芳香族ビスフェノール及び複素環式ジオ-

ネートは比較的高融点の交叉結合された部分を有しており、そしてこの不均質性のために不充分な機械的性質しか有していない。この方法で 1,4-ジアンヒドロ-D-マンニトールを使用するなら、粉末状の結晶性組成物だけが得られる。

ポリカーボネートの公知の製造方法は触解エステル交換方法である。触解エステル交換方法により高分子量のポリカーボネートを得るためには、できる限り等モル量の、ジオール及びジフェノールから生じる OH 当量及び使用する特定のカーボネート結合体から生じるアリールカーボネート又はアルキルカーボネート当量を使用しなくてはならず、そしてエステル交換は反応の終了時に 300 °C を越えるような反応温度で実施しなければならない。しかしながら、構造式(I)を有する複素環式ジオールも使用するなら、これらの条件下で必要な滞留時間中に分枝化が起き、CO₂ が分離され、

ルの異なる反応性がその理由である。従つて、相境界ホスゲン化方法は、複素環式-芳香族コポリカーボネートの製造用には適さない。

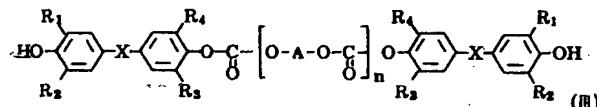
フラン-3,6-ジオール I をそれらのビスハロゲノ炭酸エステルの形で芳香族ジフェノールと二相境界縮合において反応させる方法がドイツ特許出願 P 2938464.3 (LeA 19.9.01) 中に記されている。この方法の欠点は、使用するジヒドロキシ化合物の総モル量を基にして 50 モルより多い式(I)のジオールを含有しているコポリカーボネートを製造できないことである。しかしながら、石油を基にした原料物質への非依存度が高まるにつれ、使用するジヒドロキシ化合物の総量中のジオール (I) の割合をさらに高めることが望ましい。さらに、フラン-3,6-ジオール プロツクを有するコポリカーボネート、すなわち 2 構もしくはそれより多い式 (II)

[式中、A、X、n 及び R₁～R₄ は式 (III) 及び (IV) の化合物の場合に与えられている意味を有する]

のカーボネート構造単位が互いに結合しているコポリカーボネート、を合成することはできない。

ジヒドロキシ化合物の総モル量を基にして 9.5 重量%までの加えられた式 (I) のジオールを含有している高分子量の複素環式-芳香族コポリカーボネートが、ジフェノールカーボネート末端基を有する上記の式 (II) のオリゴカーボネートを相境界方法によりホスゲン又は COBr₂ と反応させる方法により製造できることを今見出した。

従つて、本発明は、ジフェノールカーボネート末端基を有する複素環式-芳香族オリゴカーボネート、特に式 (III)



コポリカーボネートの製造方法にも関するものである。

本発明に従つて特に使用される式 (III) のオリゴカーボネートは、有利には反応用の有機相中に溶解される。好適なオリゴカーボネートは、n < 4.0 である式 (III) のものである。n > 4.0 であるオリゴカーボネートの場合には、高分子量のポリカーボネートを製造するためのホスゲンとの反応がゆっくりとしか生じない。式 (IV) の別のジフェノールの反応を希望するなら、それらをアルカリ性の水相中に溶解することが有利である。

相境界方法の有機相用の適当な溶媒の例として、ハロゲン化された脂肪族及びハロゲン化された芳香族、例えば CH₂Cl₂、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、クロロブタンなど、が挙げられる。アルカリ性水相を製造するために NaOH、KOH 又は LiOH、好適には NaOH、が使用され、

のものをホスゲン又は COBr₂ 及び適宜他のジフェノール、特に式 (IV) のもの、と公知の相境界方法により、不活性有機溶媒、特にハロゲン化炭化水素及びアルカリ性水溶液からなる液体の混合物中で、0℃～80℃の間の、好適には 10℃～40℃の間の、温度において、9～14 の間の pH 値において、重結合反応させ、ここで複素環式-芳香族オリゴカーボネート対他のジフェノールの摩耗比は高分子量の複素環式-芳香族コポリカーボネート中の複素環式ポリカーボネートの希望する含有量により決定されることを特徴とする、高分子量の複素環式-芳香族コポリカーボネートの製造方法にも関する。

従つて、本発明は高分子量の複素環式-芳香族

pH 値は反応中 9～14 の間である。

重結合反応用に使用される触媒は第三級脂肪族アミン、例えば炭素数が 3～20 のもの、例えばトリエチルアミン、トリ-n-ブロピルアミン、トリ-ロ-ブチルアミン、ジメチルベンジルアミンなど又は第四級脂肪族アンモニウム塩、例えば炭素数が 4～30 のもの、例えばテトラメチル-アンモニウムプロマイド、テトラエチル-アンモニウムプロマイド、テトラメチル-アンモニウムクロライド、テトラエチル-アンモニウムクロライド、トリメチル-n-ブチル-アンモニウムクロライド、テトラ-n-ブチル-アンモニウムクロライドなど、並びに第四級ホスホニウム塩及び第四級アルソニウム塩である。

フェノール類、例えばフェノール自身、アルキルフェノール、例えばクレゾールもしくはターシ

シル基を有する化合物、を加えることにより得られる。

3官能性もしくはそれより多い官能性の適當な化合物の例は、フロログルシノール、4,6-ジメチル-2,4,6-トリ-(3-ヒドロキシフェニル)-ヘプト-2-エン、4,6-ジメチル-2,4,6-トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-ヘプタン、1,3,5-トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-ベンゼン、1,1,1-トリ-(3-ヒドロキシフェニル)-エタン、トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-エニルメタン、2,2-ビス-[4,4-(4,4'-ジヒドロキシジフェニル)-シクロヘキシル]-ブロパン、2,4-ビス-(4-ヒドロキシフェニル-イソブロビル)-フェノール、2,6-ビス-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルベンジル)-4-メチルフェノール、2,4-ジヒドロキシ安息香酸、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(2,

ヤリ-ブチルフェノール、特にp-ターシヤリ-ブチルフェノール、及びハロゲン化されたフェノール、例えばp-ブロモフェノール、p-クロロフェノール、2,4,6-トリブロモフェノール及び2,4,6-トリクロロフェノールは普通の方法で鎖停止剤として作用する。製造しようとする本発明に従うコポリカーボネートの希望する分子量によるが、鎖停止剤は、オリゴカーボネート、例えば式(III)、及び任意にその他に使用されてもよいジフェノール、例えば式(N)のもの、の各場合に用いられるモル数を基にして0.1~6モル%の間の量で使用される。

加工中に改良された流動性を有する分枝鎖状の生成物は、少量の、好適には(使用したジフェノールを基にして)0.05~2モル%の間の、3官能性もしくはそれより多い官能性の化合物、特に3個もしくはそれより多いフェノール系ヒドロキシヒドロキシフェニル-ブロパン、1,4-ビス-(4',4"-ジヒドロキシトリフエニルメチル)-ベンゼン及び3,3-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-2-オキソ-2,3-ジヒドロインドール並びに3,3-ビス-(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-オキソ-2,3-ジヒドロインドールである。

反応時間は2、3分ないし5、6時間の間であることができ、そして反応は一般に1~2時間後に終了する。

COCl_2 又は COBr_2 の必要量は、例えば式(III)のオリゴカーボネート中及び例えば式(N)の任意に使用されてもよいジフェノール中のOH末端基の合計から計算され、各場合とも約10モル%~約50モル%の、好適には約10モル%~約30モル%の、過剰量が許される。

反応の終了時に、ポリカーボネート含有有機相

を水で電解質がなくなるまで洗浄し、そして濃縮する。コポリカーボネートを非溶媒、例えばアセトン、メタノール又は石油エーテル、を用いて沈殿させ、沪別し、そして乾燥する方法により生成物を単離できる。しかしながら、一般に濃縮されたポリカーボネート溶液は好適には蒸発押出機に移されそして公知の方法で押し出される。

本発明に従うポリカーボネートの収率は事実上定量的である。本発明に従う方法により製造される高分子量の複素環式-芳香族コポリカーボネートの複素環式ポリカーボネート含有量は、希望する性質の型によるが約0.1~9.5、好適には約5.0~9.5、モル%の間であり、複素環式ポリカーボネート含有量が増大するにつれて触解粘度及びバイカット温度が増大しそして破壊時の伸びが減少する。複素環式芳香族ポリカーボネート含有量の比は分光的方法により測定できる。ジオール

I の脂肪族プロトン対ジフェノールの芳香族プロトンの比が簡単な方法で測定できるNMR分光器が特に適している。

本発明に従うコポリカーポネートは、光拡散法により測定された10,000～20,000の、好適には20,000～60,000の、平均分子量M_w（重量平均）を有することができる。相対的溶液粘度 η_{sp}/c （100mgのCH₂Cl₂中の0.5g溶液に対して25℃で測定された）は、1.1～2.0の間、好適には1.2～1.6の間、である。

本発明に従う複素環式-芳香族コポリカーポネートはそれらの非常に良好な機械的、熱的及び誘電的性質により特徴づけられており、透明であり、そして多くの化学的試薬に対して抵抗性がある。純粋な芳香族ポリカーポネートと比較しての利点は、それらの改良されたクリープ強度である。

本発明に従うコポリカーポネートの紫外線及び

ネートのポリカーポネート含有量中に不規則的に加えられたテトラクロロ-及びテトラブロモ-ビスフェノールも、耐炎性を示す。

熱可塑性ポリエステル及び熱可塑性ポリカーポネートの化学で公知である加工助剤、例えば型抜き剤、を有効に使用することもできる。

本発明に従う生成物の改質用に、例えばカーボンプラック、ケイソウ土、カオリン、粘土、CaF₂、CaCO₃、酸化アルミニウム及び一般的グラスファイバーの如き物質及び無機顔料を各場合とも成形用組成物の総重量に対して2～40重量%の量で、充填材として及び核化剤として加えることもできる。

本発明に従う複素環式-芳香族ポリカーポネートは特に、種々の用途目的用の構成物質、例えば機械部品、自動車部品、住宅部品、容器及び電気部品、として使用される。それらは一般的成形方

加水分解に対する安定性は、ポリカーポネート用に一般的な安定剤、例えば置換されたベンズトリアゾール及びベンゾフェノン、ホスフアイト又はポリカルボジイミド、をポリカーポネートの製造中又は製造後に、高分子量の複素環式-芳香族コポリカーポネートの重量に関して、0.1～5重量%の量で加えることによりさらに改良できる。

耐炎性の生成物を希望するなら、各場合とも高分子量の複素環式-芳香族コポリカーポネートの重量に関して約5～15重量%の、熱可塑性ポリエステル及び熱可塑性ポリカーポネートの化学で公知の耐炎剤、例えば三酸化アンチモン、無水テトラブロモフタル酸、ヘキサブロモシクロドデカシ、テトラクロロ-もしくはテトラブロモ-ビスフェノールA又はトリス-(2,3-ジクロロプロピル)-ホスフェート、をコポリカーポネートに混合することができる。本発明に従うポリカーポ

法により、例えば射出成形、押出し及び圧縮成形により、加工できる。さらに、例えば塩化メチレンの如き塩素化炭化水素中のそれらの良好な溶解度を基にして、電気絶縁フィルム及び担体フィルムの両者として使用できるフィルムが铸造方法により製造できる。

他の熱可塑物、例えばABS、熱可塑性ポリエステル及び特にジフェノールを基にした他の熱可塑性ポリカーポネート、を本発明に従うコポリカーポネートの性質の型をさらに変更するため、本発明に従うポリカーポネートに希望する量で、好適には本発明に従うコポリカーポネート及び他の熱可塑物の総重量に対して約50重量%までの量で、加えることもできる。

実施例

比較例1

この実施例のために、英國特許明細書1,079,686

の実施例 5 を繰返した。14.6 g (0.1モル) の 1,4;3,6-ジアンヒドロ-D-グルシトール、1a 及び 2,1,4 g (0.1モル) のジフェニルカーボネートを 220°C において N₂ 下で触解した。18.8 g のフェノールを蒸留除去し、そして次に混合物を 1 mmHg 下でさらに 30 分間攪拌した。

生成したポリカーボネートは薄茶色で本質的に透明であつたが濃褐色の含有物も含有しており、そして手の圧力により破壊できた。溶液粘度 η 相対 (100 ml の CH₂Cl₂ 中の 0.5 g, 25°C において) は 1.186 であつた (不溶性成分の分離後)。

比較例 2

比較例 1 を繰返したが、14.6 g (0.1モル) の 1,4;3,6-ジアンヒドロ-D-マンニトール、1b を反応させた。2~3 分後、すなわち理論的に計算された量のフェノールが蒸留される前に、灰褐色の物質が沈殿し、それは分解を伴なわずに

質がなくなるまで洗浄した。次に溶液を蒸発させた。1.19 の η 相対を有する 23 g の無色のポリカーボネートが得られた。しかしながら、IR 及び NMR 分光器による研究は、生成物が純粋なビスフェノール A ポリカーボネートであることを示した。

従つて、比較例 3 は複素環式ジオール I 及び芳香族ビスフェノールのコポリカーボネートは二相境界ホスゲン化方法により製造できないことを示している。

実施例 1

a) 2,200 の Mn を有する、ジフェニルカーボネート末端基を有する複素環式-芳香族オリゴカーボネートの製造

2,920 g (20モル) の 1,4;3,6-ジアンヒドロ-D-グルシトール (式 1a)、4,708 g (22モル) のジフェニルカーボネート及び 912

特開昭50-110163 い4
蒸留除去できなかつた。生成物は透明ではなく、ほとんどの有機溶媒中に不溶性であり、そして非常にもろかつた。

従つて、比較例 1 及び 2 は、フラン-3,6-ジオール I のホモポリカーボネートは熱可塑性物質として適さないことを示した。

比較例 3

20.0 g (0.5モル) の NaOH、228 g (0.1モル) のビスフェノール A 及び 14.6 g (0.1モル) の 1,4;3,6-ジアンヒドロ-D-グルシトールを N₂ 下で 600 ml の水中に溶解させた。600 ml の CH₂Cl₂ を加えた後に、30 g (0.3モル) のホスゲンを強く攪拌しながら通した。水相からビスフェノレートを除去した。3 ml の 3% 強度トリエチルアミン溶液を加え、そして次に混合物を 60 分間攪拌した。有機相を分離し、100 ml の 5% 強度りん酸と共に振り、そして蒸留水で電解

9 (4モル) の 2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-ブロバン (ビスフェノール A) をスター、接触温度計、パックトカラム及び蒸留ブリッジを備えた 20 l のケトル中に加えた。0.4 g のビスフェノール A の二ナトリウム塩を触媒として加えた。装置を真空中にし、そして次に残存するため圧力を窒素で繰返し補充した。次に 100 mmHg の真空を適用し、そして混合物を攪拌しながら 180°C に加熱した。90 分後に、それを 200°C に加熱し、そしてさらに 90 分後に圧力を 15 mmHg に下げた。それにより 3,950 g (理論値の 9.55%) のフェノールが蒸留除去された。次に混合物をさらに 1 時間にわたつて 220°C 及び 0.9 mmHg において攪拌すると、蒸留除去されたフェノールの総量は 4,127 g (理論値の 9.98%) に高まつた。窒素により真空を解除した。生成物を攪拌されているケトルの底部の出口

弁を通して排出除去した。それは160°C以下で固化して、黄色がかつた透明なもろい樹脂となつた。OH数は52であつた(計算値: 51)。

b) 33.3モル%の1,4;3,6-ジアンヒドロ-D-グルシトール及び16.7モル%のビスフェノールAからなる高分子量の複素環式-芳香族コポリカーポネートの製造

3,300g(1.5モル)の前記のオリゴカーポネートを32LのCH₂Cl₂中に溶解させた。712gの4.5%強度NaOH及び30Lの蒸留水を加えた。4.5g(0.03モル)のp-ターシヤリーブチルフェノールを鎖制限剤として加えた。297g(3モル)のホスゲンを20~25°Cにおいて30分間にわたつて攪拌しながら窒素ガス下で通した。この添加中、pH値はNaOHを同時に滴々添加することにより1.3に一定に保たれていた。ホスゲンの添加が終了したときに、5gのトリエ

フェニルカーポネートを実施例1a)の如くして、50%のKOHを用いて、反応させた。この反応では、混合物を最初は100mmHg下で180°Cに90分間保ち、そして次に200°Cに60分間保つた。220°C及び20mmHgにおいてさらに1時間後に、それを220°C及び0.6mmHgにおいてさらに1時間攪拌した。蒸留物の量は3762g(理論値の100%)であつた。生成した生成物は105°C以下で固化して、透明のほとんど無色のもろい樹脂を与えた。

OH数は170であつた(理論値: 171.2)。

b) 33.3モル%の1,4;3,6-ジアンヒドロ-D-グルシトール及び16.7モル%のビスフェノールAからなる高分子量の複素環式-芳香族コポリカーポネートの製造

4,905g(7.5モル)の上記のオリゴカーポネートを40LのCH₂Cl₂中に溶解させた。

特開昭50-110763(13)
チル-ベンジルアンモニウムクロライドの50mlのH₂O中溶液を加え、そして次に混合物を60分間攪拌した。

有機相を分離し、2%強度りん酸で洗浄し、そして次に蒸留水で電解質がなくなるまで洗浄した。有機溶液を濃縮した。1.25の%相対を有する透明な黄色がかつた顆粒が、蒸発押出し機中で約、250~270°Cにおいて押出すことにより得られた。

実施例2

a) 65.4%のMnを有する、ジフェノールカーポネート末端基を有する複素環式-芳香族オリゴカーポネートの製造

1,460g(1.0モル)の1,4;3,6-ジアンヒドロ-D-グルシトール(式1a)、4,560g(2.0モル)の2,2-ビス-4-ヒドロキシフェニル-ブロバン及び4,280g(2.0モル)のジ

3,340gの4.5%強度NaOH及び40Lの蒸留水、22.5g(0.15モル)のp-ターシヤリーブチルフェノール及び8g(0.025モル)のテトラブチル-アンモニウムプロマイドを加えた。1,114g(1.125モル)のホスゲンを15~20°Cにおいて60分間にわたつて攪拌しながら窒素ガス下で通した。ホスゲンの添加が終つたときに、8mlのトリエチルアミンを加え、そして次に混合物を60分間攪拌した。それを次に実施例1b)の如くして処理した。高分子量のコポリカーポネートは1.30の%相対を有していた。下記の値が標準的値に対して測定された:

バイカットB: 147°。

KC法(試験溶液F)により測定されたクリープ強度は600Vであつた(比較用: 純粋なビスフェノールAポリカーポネート: 250V)。

実施例3

6.0モル%の1,4;3,6-ジアンヒドロ-D-グルシトール及び4.0モル%のビスフェノールAからなる高分子量の複素環式-芳香族コポリカーボネートの製造

3,300g (1.5モル)の実施例1a)からのオリゴカーボネートを4.0LのCH₂Cl₂中に溶解させた。3,780gの4.5%強度NaOH、1,596g (7モル)のビスフェノールA、4.0Lの蒸留水1,275g (0.085モル)のp-ターシヤリーブチルフェノール及び1,619 (0.05モル)のテトラブチルアンモニウムプロマイドを加えた。1,262g (1.275モル)のホスゲンを20~25°Cにおいて60分間にわたって攪拌しながら窒素ガス下で通した。ホスゲンの添加が終了したときに、9mLのトリエチルアミンを加え、そして次に混合物を60分間攪拌した。次にそれを実施例1b)の如く処理した。高分子量のコポリカ

留水及び1,125g (0.75モル)のp-ターシヤリーブチルフェノールを加えた。2,970g (3.0モル)のホスゲンを20~25°Cにおいて90分間にわたって攪拌しながら窒素ガス下で通した。ホスゲンの添加が終了したときに、2.0mLのトリエチルアミンを加え、そして次に混合物を60分間攪拌した。それを次に実施例1b)の如く処理した。高分子量のコポリカーボネートは1.27のη相対を有していた。

下記の値が標準的値に対して測定された:

バイカットB: 146°

切欠き衝撃強度: 20 kJ/m²

実施例5~11

他のオリゴカーボネートの製造を実施例5a~11a)中に記す。縮合反応中の条件は実施例1a)と同じであつた。詳細を表1にまとめた。

上記のオリゴカーボネートの別の高分子量の複

一ポネートは1.27のη相対を有していた。下記の値が標準的値に対して測定された:

バイカットB: 148°C

衝撃強度: 破壊されなかつた

耐久応力: 78.6 MPa

引張り強度: 60.3 MPa

破壊時の伸び: 17.1%

クリープ強度: > 600 V

実施例4

1.0モル%の1,4;3,6-ジアンヒドロ-D-グルシトール及び9.0モル%のビスフェノールAからなる高分子量の複素環式-芳香族コポリカーボネートの製造

550g (0.5モル)の実施例1a)からのオリゴカーボネートを4.0LのCH₂Cl₂中に溶解させた。8,890gの4.5%強度NaOH、5,016g (2.2モル)のビスフェノールA、4.0Lの蒸

留水及び1,125g (0.75モル)のp-ターシヤリーブチルフェノールを加えた。2,970g (3.0モル)のホスゲンを20~25°Cにおいて90分間にわたって攪拌しながら窒素ガス下で通した。ホスゲンの添加が終了したときに、2.0mLのトリエチルアミンを加え、そして次に混合物を60分間攪拌した。それを次に実施例1b)の如く処理した。高分子量のコポリカーボネートは1.27のη相対を有していた。

窒素ガス-芳香族コポリカーボネートの製造を実施例5b~11b)中に記す。

表 1

| 実施例 | モルのジオール | モルのジフェノール | ジフェニル カーボネート のモル数 | 重量% | 触媒 | 軟化範囲 | OH数 | | M _n | |
|-----|---------|-----------|--------------------------------|-----|--------|--------------------------------|-----------|------|----------------|-------|
| | | | | | | | 実測値 | 計算値 | | |
| 5a | 4 | 1a | 2 ピスフェノールA | 5 | 0.05 | Sb ₂ O ₃ | 115-125°C | 9.7 | 9.58 | 1,168 |
| 6a | 1.8 | 1a | 2 ピスフェノールA | 1.9 | 0.01 | ブチルチタネット | 155-165°C | 5.5 | 5.14 | 3,576 |
| 7a | 3.8 | 1a | 2 ピスフェノールA | 3.9 | 0.005 | Ca. アセテート | 195-210°C | 1.8 | 1.6 | 7,016 |
| 8a | 4 | 1a | 2 1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサン | 5 | 0.0025 | Na. フェノレート | 127-145°C | 9.1 | 8.96 | 1,250 |
| 9a | 4 | 1a | 2 ピス-(4-ヒドロキシフェニル)-スルフイド | 5 | 0.0025 | Na. フェノレート | 115-120°C | 9.9 | 9.76 | 1,148 |
| 10a | 4 | 1a | 2 ジヒドロキシ-ジフェニル | 5 | 0.005 | ジブチル錫ジオキシド | 130-135°C | 10.5 | 10.5 | 1,086 |
| 11a | 4 | 1b | 4 ピスフェノールA | 6 | 0.005 | ジナトリウムビスフェノレート | 120-130°C | 13.9 | 13.6 | 824 |

* 使用した反応混合物の総重量に関する

表2中に示されている量の適当なオリゴカーボネート5a~11aを3LのCH₂Cl₂中に溶解させた。40%のNaOH、3Lの蒸留水及び300mgのp-ターシヤリーブチルフェノールを加えた。20%のホスゲンを20°Cにおいて30分間にわたつて攪拌しながら窒素ガス下で通した。ホスゲンの添加が終了したときに、1mlのトリエチルアミンを加え、そして次に混合物を60分間攪拌した。有機相を分離し、2%強度りん酸で洗浄し、次に蒸留水で電解質がなくなるまで洗浄した。有機溶液を濃縮し、そして真空乾燥容器中で残渣から残留溶媒を除去した。生じた生成物はほとんど無色であり、透明であり、そして高い機械的強度を有していた。さらに詳細な事項を表2に示す。

表 2

| 実施例 | p | 使用した オリゴカーボネート モル% | モル ジオール* | コポリカーボネート モル% | |
|-----|-------|--------------------------|-------------|------------------|----|
| | | | | 相対 | モル |
| 5b | 1.168 | 5a | 1.369 | 6.67 | 1a |
| 6b | 3.576 | 6a | 1.372 | 9.0 | 1a |
| 7b | 7.016 | 7a | 1.224 | 9.5 | 1a |
| 8b | 12.50 | 8a | 1.261 | 6.67 | 1a |
| 9b | 11.48 | 9a | 1.320 | 6.67 | 1a |
| 10b | 10.86 | 10a | 1.282 | 6.67 | 1a |
| 11b | 8.24 | 11a | 1.215 | 5.0 | 1b |

* 複素環式ジオール及び芳香族ジフェノールの総モル量に基く。

第1頁の続き

⑦発明者 ベナー・ヌーベルトネ
ドイツ連邦共和国デ-4150クレ
ーフエルト1シヤイブラー-シユ
トラー-セ95

⑦発明者 ハンス・ルードルフ
ドイツ連邦共和国デ-4150クレ
ーフエルト・ハイドンシユトラ
ー-セ9